

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-41093

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2		C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
38/44			38/44	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-191983	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月27日	(72) 発明者	山根 康義 愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内
		(72) 発明者	小関 智也 愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内
		(74) 代理人	弁理士 小杉 佳男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【課題】 CO_2 、 Cl^- 、 H_2S 等を含む過酷な腐食環境下において優れた耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性に加え、耐硫化物応力腐食割れ性有する耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 C含有量を0.01mass%以上0.05mass%以下にした13%Cr鋼にNi、Mo、Cu、NおよびCaを添加し、さらにS、Si、Al、Oを低減した。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C:0.01mass%以上0.05mass%以下、

Si:0.30mass%以下、

Mn:0.30mass%以上1.20mass%以下、

P:0.025mass%以下、

S:0.003mass%以下、

Cr:12.0mass%以上14.0mass%以下、

Ni:3.0mass%以上5.5mass%以下、

Mo:1.0mass%以上2.5mass%以下、

Cu:1.0mass%以上2.5mass%以下、

Al:0.01mass%以上0.05mass%以下、

N:0.03mass%以上0.08mass%以下、

O:0.005mass%以下を含有し、残部がFeおよび不可避の不純物からなることを特徴とする耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項2】 さらに、

Ca:0.001mass%以上0.005mass%以下、を含有することを特徴とする請求項1記載の耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば原油の油井や天然ガスのガス井の鋼管として使用される耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼に関し、特に、炭酸ガス(CO₂)、塩素イオン(Cl⁻)、硫化水素(H₂S)などを含む極めて腐食環境の厳しい油井やガス井の鋼管として使用するのに適した、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】近年に至り、原油価格の高騰や近い将来に予測される石油資源の枯渇化を目前にして、従来は顧みられなかったような深層油田や、開発が一旦は放棄されていた腐食性の強いサワーガス田等に対する開発が、世界的規模で盛んになっている。このような油田やガス田は、一般に、深度が極めて深く、またその雰囲気はCO₂、Cl⁻、H₂S等を含む厳しい腐食環境となっている。従って、このような油田やガス田の採掘に使用される油井鋼管の材質としては、高強度でしかも耐食性、耐硫化物腐食割れ性を兼ね備えた材質が要求される。

【0003】一般に、CO₂、Cl⁻を含む環境下では、耐CO₂耐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性の優れた13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が使用される。しかし、CO₂やCl⁻の他、さらにH

2

Sが共存する環境では、13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼の耐硫化物応力腐食割れ性が低いことから、高価な2相ステンレス鋼が用いられているのが実情である。このため、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性に加え、耐硫化物応力腐食割れ性をも兼ね備えた油井管用の13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼の開発が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑み、CO₂、Cl⁻、H₂S等を含む過酷な腐食環境下において優れた耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性に加え、耐硫化物応力腐食割れ性を有する耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性の点では油井鋼管に適していると考えられる13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼に着目し、そのマルテンサイト系ステンレス鋼の耐硫化物応力腐食割れ性を十分に改善するために、13%Cr鋼をベースとして、種々の合金成分について、CO₂、Cl⁻、H₂Sを含む環境下での耐硫化物応力腐食割れ性を調べる各種の実験を行い検討を重ねた。その結果、Cを従来よりも著しく低減した13%Cr鋼において、Ni、Mo、Cu、N、およびCaを添加し、さらにS、Si、Al、Oを低減することによって、良好な熱間加工性が確保されたと共に、上述の環境下での耐硫化物応力腐食割れ性が著しく改善されることを見出し、本発明をなすに至った。

【0006】具体的には、本発明の耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼は、C:0.01mass%以上0.05mass%以下、Si:0.30mass%以下、Mn:0.30mass%以上1.20mass%以下、P:0.025mass%以下、S:0.003mass%以下、Cr:12.0mass%以上14.0mass%以下、Ni:3.0mass%以上5.5mass%以下、Mo:1.0mass%以上2.5mass%以下、Cu:1.0mass%以上2.5mass%以下、Al:0.01mass%以上0.05mass%以下、N:0.03mass%以上0.08mass%以下、O:0.005mass%以下を含有し、残部がFeおよび不可避の不純物からなることを特徴とするものである。

【0007】ここで、さらに、Ca:0.001mass%以上0.005mass%以下、を含有することが好ましい。以下、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼について更に詳細に説明する。先ず、本発明における鋼成分限定理由について説明する。

【0008】Cは、マルテンサイト系ステンレス鋼管の強度に関係する重要な元素であるが、後述のNiの添加

によって、焼き戻し時に耐食性や機械的性質が劣化する鋭敏化が起こりやすくなる。その鋭敏化を起こさせないためにはCを0.05mass%以下にする必要がある。また、Cを0.01mass%未満にするすると製造コストが著しく上昇することから、Cを0.01~0.05mass%とした。なお、本発明では、後述するように、Cの低減による強度低下をNiの添加によって補うこととした。

【0009】Siは、通常の製鋼過程においては脱炭素剤として必要な元素であるが、0.30mass%を超える δ フェライトの発生を招き、耐CO₂腐食性を低下させ、さらに熱間加工も低下させることから、Siを0.30mass%以下とした。Mnは、油井管用マルテンサイト系ステンレス鋼管としての強度を確保するために、0.30mass%以上必要であるが、1.20mass%を超える δ フェライトに悪影響を及ぼすことから、Mnを0.30~1.20mass%とした。

【0010】Pは、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、および耐硫化物応力腐食割れ性をともに劣化させる元素であり、その含有量は可及的に少ないことが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。工業的に比較的安価に実施可能でかつ耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、および耐硫化物応力腐食割れ性を劣化させない範囲としてPを0.025mass%以下とした。

【0011】Sは、パイプ製造過程において鋼の熱間加工性を著しく劣化させる元素であり、可及的に少ないことが望ましいが、0.003mass%以下に低減すれば通常の工程でのパイプ製造が可能となることから、Sの上限を0.003mass%とした。Crは、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性を維持するための主要な元素であり、耐食性の観点からは12.0mass%以上必要であるが、14.0mass%を超える δ フェライトの発生を招き、熱間加工性が劣化することから、Crを12.0~14.0mass%とした。

【0012】Niは、保護皮膜を強固にして、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、および耐硫化物応力腐食割れ性を高めるとともに、Cを低減した13%Cr鋼の強度を上昇させるために添加されるが、3.0mass%未満ではその効果は認められず、5.5mass%を超えるとマルテンサイト組織の安定性を損うことから、Niを3.0~5.5mass%とした。

【0013】Moは、C⁺による孔食に対する抵抗性を鋼に与える元素であるが、1.0mass%未満ではその効果は認められず、2.5mass%を超えると δ フェライトの発生を招き、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、および熱間加工性が低下することから、Moを1.0~2.5mass%とした。Cuは、保護皮膜を強固にして鋼中への水素の侵入を抑制し、耐硫化

物応力腐食割れ性を高める元素であるが、1.0mass%未満ではその効果が得られず、2.5mass%を超える δ フェライトが析出し、熱間加工性が低下することから、Cuを1.0~2.5mass%とした。

【0014】Alは、強力な脱炭素作用を有するものの、その脱炭素作用の効果は0.01mass%未満では十分でなく、0.05mass%を超えると割れに悪影響を及ぼすことから、Alを0.01~0.05mass%とした。Nは、耐孔食性を著しく向上させる元素であるが、耐孔食性の効果は0.03mass%未満では十分でなく、0.08mass%を超えると種々の窒化物を形成して割れ性を劣化させることから、Nを0.03~0.08mass%とした。

【0015】Oは、本発明の鋼の性能に十分に発揮させるために、極めて重要な元素である。すなわち、その含有量が多いと各種の酸化物を形成して熱間加工性、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、耐硫化物応力腐食割れ性、および割れ性を著しく低下させるため、Oを0.005mass%以下とした。Caは、SをCaSとして固定しS系介在物を球状化することにより、S系介在物の周囲におけるマトリックスの格子歪を小さくして、水素のトラップ能を下げる作用がある。その効果は0.01mass%未満では顕著ではなく、0.005mass%を超えるとCaOの増加を招き、耐CO₂腐食性、耐孔食性が低下することから、Caを0.001~0.005mass%とした。

【0016】本発明の鋼は以上のような成分組成を有するものであるが、耐食性、耐応力腐食割れ性以外に、特に熱間加工性の観点からS、Si、Al、Oを著しく低減したところに大きな特徴がある。したがって、本発明の鋼を用いて油井鋼管を製造するに当たっては、通常の製造工程に何ら手を加えることなく製造できる。即ち、本発明の鋼をシームレスパイプあるいは電鍮鋼管に成形した後、圧延のまま、または950~1050℃の範囲内の温度に加熱して水冷や空冷により冷却し、その後、油井鋼管として必要な強度を得るために550~650℃の範囲内の温度で焼戻すのが通常である。

【0017】【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。表1から表4までに、本発明の鋼の成分や実験結果を比較例のそれらとともに示す。比較例のうちA鋼（試料記号Aで表わされた鋼をいい、以下同様である）は、API（米国石油学会）規格対応の13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼であり、B鋼からI鋼までは、A鋼をベースに化学成分を調整したものであるが、いずれかの成分が本発明鋼の範囲から外れたものである。M鋼からV鋼までは、A鋼をベースに化学成分を調整した本発明鋼である。

【0018】これらの化学成分の溶滴を十分に脱ガスし

た後、100キロ鋼塊とし、研究用モデルシームレス圧延機を用いて外径83.8mm (3.3 inches) のパイプを作製した。次いで各パイプから試験片素材を切り出し、1000℃で1時間加熱した後、空冷した。さらに、表1から表4までに示すように、各鋼についてそれぞれ3種類の温度で焼き戻し、A鋼を除き、降伏強度を690～965MPa (100～140ksi) のレベルに調整した。それぞれの降伏強度を表1から表4までに示す。このように焼き戻した試験片素材から、厚さ3mm、幅30mm、長さ40mmの腐食試験片、厚さ2mm、幅20mm、長さ75mmのU曲げ応力腐食割れ試験片、および平行部の直径が6.4mmの定荷重引張応力腐食割れ試験片をそれぞれ機械加工によって作製した。U曲げ応力腐食割れ試験片は、図1に示すように、その試験片1を、曲げ治具2によって極率半径Rが8mmとなるように、板厚(t=2mm) 方向に対して曲げ応力を付与した状態にしたままで試験に供した。各試験片は、次の条件で実施した。

【0019】(1) 腐食試験

NaCl: 2.0%水溶液、CO₂: 3.0気圧、温度: 200℃、期間: 2週間

(2) U曲げ応力腐食割れ試験

NaCl: 2.0%水溶液、CO₂: 分圧: 3.0気圧、温度: 200℃、期間: 2週間

(3) 定荷重引張応力腐食割れ試験 (硫化物応力腐食割れ試験)

NACE水溶液 (5%NaCl+0.5%CH₃COOH+H₂O)、H₂S分圧: 0.01および0.1気圧 (CO₂を混合してバランスした)、pH: 2.8および3.5 (CH₃COONaの添加により調整した)、

負荷応力: 100%降伏強度、温度: 24℃、期間: 1か月

腐食試験では、試験片の重量減から計算した腐食速度、および10倍ルーペ観察により孔食発生の有無を調べた。U曲げ応力腐食割れ試験では、肉眼観察、および断面の光学顕微鏡観察により割れ発生の有無を調べた。また、定荷重引張応力腐食割れ試験では、所定時間内の破断の有無を調べた。これら各試験の結果を表1から表4までに併せて示す。

【0020】表1から表4までに示すように、API規格対応のA鋼の耐化物応力腐食割れ性は劣っており、B鋼からL鋼までの比較鋼は、A鋼に比べ、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性の点では優れている場合もあるが、耐硫化物応力腐食割れ性は改善されていない。一方、M鋼からV鋼までの本発明鋼は、比較鋼よりも耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性に優れ、特に耐硫化物応力腐食割れ性が改善されている。この改善の度合はM鋼からQ鋼までのC a無添加鋼でも十分に大きい、R鋼からV鋼までのC a添加鋼ではいっそう大きい。すなわち、C aを添加した本発明鋼は、同じH₂Sを含む環境でも、より低いpH、より高いH₂S分圧の環境への適応が可能である。C a添加鋼を採用するか、C a無添加鋼を採用するかは、油井またはガス井のpH、H₂S分圧の条件によって決めるべきである。このように、本発明鋼は、H₂Sを含む油井環境で油井鋼管として十分使用可能であることがわかる。なお、とくにSi、S、Oがそれぞれ本発明の範囲外であるC鋼、E鋼、K鋼は、パイプ製造の際、パイプ内面側に表面欠陥が発生し、熱間加工性が劣っていた。

【0021】

【表1】

元素符号	化 学 成 分 (mass%)												* 氧化能力及还原力指标				
													氧化力 C ₁ (μV)	还原力 C ₂ (μV)	pH=3.5 pH=2.8	pH=0.1 pH=0.1	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N	O					Ca
A	0.210	0.55	0.61	0.015	0.0020	13.1	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
B	0.013	0.25	0.58	0.021	0.0022	13.1	4.2	1.8	1.5	0.015	0.051	0.053	0.0632	575	1411	0.05	0.05
C	0.025	0.33	0.81	0.016	0.0013	13.6	4.6	1.1	1.3	0.014	0.055	0.0641	0.0626	575	956	0.05	0.05
D	0.031	0.22	0.40	0.026	0.0025	13.2	3.9	1.0	2.6	0.010	0.046	0.0015	0.0015	575	976	0.112	0.112
E	0.021	0.26	0.62	0.020	0.0015	13.1	4.1	1.0	1.5	0.011	0.052	0.0018	0.0018	575	957	0.134	0.134
F	0.041	0.20	0.62	0.021	0.0023	11.7	4.2	1.5	2.8	0.015	0.045	0.0041	0.0025	575	957	0.154	0.154

* : ●発生有り, ○: 発生無し. ** : H, S分圧(気圧)

区 分	化 学 成 分 (mass%)													特性温度 (°C) (Jm) ×10 ³	粉末強度 (MPa)	粉末強度 / 特性温度 (MPa/°C)	* CO ₂ 応力 MPa 試料	*酸化還元力係数(%)			
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Al	N	O	Ca					炭素 % 試料	鉄 % 試料	炭素 % 試料	pH=3.5
G	0.025	0.25	1.01	0.013	0.0018	13.5	2.5	1.5	1.5	0.023	0.059	0.0038	0.0025	575	833	0.136	○	●	●	—	—
														600	501	0.124	●	○	●	—	—
														625	744	0.132	○	○	●	—	—
														575	910	0.133	●	●	●	—	—
H	0.021	0.20	0.59	0.016	0.0027	13.1	4.1	0.8	1.3	0.034	0.039	0.0028	0.0025	600	813	0.137	●	●	○	—	—
														625	734	0.135	●	●	○	—	—
														575	914	0.090	○	○	○	—	—
														600	848	0.032	○	○	○	—	—
I	0.015	0.25	0.58	0.015	0.0025	13.2	4.8	2.2	0.5	0.023	0.048	0.0042	0.0028	625	793	0.031	○	○	○	—	—
														575	867	0.038	○	○	○	—	—
														600	926	0.032	○	○	○	—	—
														625	866	0.029	○	○	○	—	—
J	0.015	0.25	0.60	0.012	0.0023	13.2	5.3	2.0	2.0	0.063	0.051	0.0048	0.0018	575	940	0.035	●	●	●	—	—
														600	913	0.034	●	●	●	—	—
K	0.015	0.28	0.77	0.021	0.0022	13.1	4.5	2.0	1.5	0.024	0.027	0.0041	0.0015	625	840	0.035	●	●	●	—	—
														575	954	0.192	●	●	●	—	—
														600	896	0.193	●	●	●	—	—
														625	899	0.197	●	●	●	—	—
L	0.031	0.24	0.60	0.017	0.0023	13.5	4.5	2.1	1.5	0.030	0.048	0.0053	0.0021	575	954	0.192	●	●	●	—	—
														625	899	0.197	●	●	●	—	—

* : ●発生有り, ○ : 発生無し, ** : H₂ S分圧 (MPa)

12

●●：発生有り、○：発生無し、※：11，S分正（誤正）

40 【表4】

区 分	記 号	化 学 成 分 (mass%)													焼成温度 [°C (×10)]	焼成速度 (°C/h)	最高試験		* U 曲げ 応力値 MPa	* 酸化加工力腐食試験結果			
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N	O	Ca			度 (%)	孔食 (%)					
R	0.021	0.15	1.11	0.015	0.0025	13.0	3.5	2.2	1.4	0.015	0.033	0.023	0.0012	575	936	0.005	○	○	○	○	○	○	○
															600	903	0.025	○	○	○	○	○	○
															625	814	0.025	○	○	○	○	○	○
S	0.025													575	949	0.038	○	○	○	○	○	○	○
														600	897	0.038	○	○	○	○	○	○	○
														625	813	0.038	○	○	○	○	○	○	○
T	0.041	0.28	0.66	0.018	0.0025	13.5	4.1	1.0	1.4	0.014	0.046	0.0032	0.0043	575	946	0.036	○	○	○	○	○	○	○
														600	902	0.032	○	○	○	○	○	○	○
														625	807	0.033	○	○	○	○	○	○	○
U	0.035	0.27	0.41	0.021	0.0012	13.2	4.6	2.0	1.1	0.021	0.005	0.0034	0.0043	575	966	0.029	○	○	○	○	○	○	○
														600	914	0.034	○	○	○	○	○	○	○
														625	821	0.033	○	○	○	○	○	○	○
V	0.043	0.02	0.71	0.024	0.0008	13.8	4.4	1.5	2.0	0.013	0.065	0.0023	0.0048	575	959	0.042	○	○	○	○	○	○	○
														600	919	0.035	○	○	○	○	○	○	○
														625	937	0.035	○	○	○	○	○	○	○

* : ● 発生有り、○ : 発生無し、** : H₂ S 分圧 (atm)

【0025】

【発明の効果】以上説明したように本発明の耐腐食物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼は、C含有量を従来よりも著しく低減した13%Cr鋼にNi、Mo、Cu、及びNを添加し、さらにS、Si、Al、Oを低減することによって良好な熱間加工性を示し、さらにCO₂、H₂S、Cl⁻を含む厳しい腐食環境下においては十分な耐食性および耐応力腐食割れ性を示し、しかも高強度を確保し得るものである。し

40 たがって上述のような過酷な環境下で使用される油井鋼管用の鋼として好適に使用し得るものである。

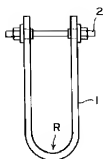
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例におけるU曲げ応力腐食割れ試験片の応力付与状態を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 試験片
- 2 曲げ治具

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 古君 修
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内

(72)発明者 丹羽 春穂
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内